

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 659 829 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94119278.3**

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 51/00, C08J 5/18**

(22) Anmeldetag: **07.12.94**

(30) Priorität: **14.12.93 DE 9319153 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **RÖHM GMBH**
Kirschenallee
D-64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder: **Geppert, Barbara**
Schönbergstrasse 75
D-65199 Wiesbaden (DE)
Erfinder: **Numrich, Uwe**
Ludwigstrasse 39a
D-64331 Weiterstadt (DE)

(54) **Witterungsfolie und damit beschichteter Formkörper.**

(57) Witterungsbeständige klare Folien mit einer Dicke von 0,05 bis 1 mm aus einem transparenten schlagzähem Kunststoff, enthaltend

A) 10 bis 90 Gew.-% einer zusammenhängenden Hartphase mit einer Glasstemperatur über 70 Grad C,

B) 90 bis 10 Gew.-% einer in der Hartphase verteilten Zähphase mit einer Glasstemperatur unter -10 Grad C, einer mittleren Teilchengröße unter 130 nm und einer Uneinheitlichkeit von weniger als 0,2, aufgebaut aus mindestens 80 Gew.-% eines niederen Alkylacrylats und 0,5 bis 5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren,

C) nicht mehr als 0,05 Gew.-% an wasserlöslichen Bestandteilen, wobei wenigstens 15 Gew.-% der Hartphase mit der Zähphase kovalent verknüpft sind und die Hartphase A aus Methylmethacrylat oder dessen Gemisch mit höchstens 20 Gew.-% eines niederen Alkylacrylats und zum verbleibenden Teil aus Einheiten eines ungesättigten Monomeren mit einer UV-Strahlung absorbierenden Gruppe aufgebaut ist, so daß die Folienschicht wenigstens 98 % der einfallenden UV-Strahlung einer Wellenlänge von 290 bis 370 nm absorbiert.

EP 0 659 829 A1

Die Erfindung betrifft eine witterungsbeständige klare Kunststoffolie, die sich zum Kaschieren von festen Formkörpern zu deren Schutz vor UV-Strahlung und vor Witterungseinflüssen eignet. Sie betrifft weiterhin die damit beschichteten Formkörper.

Stand der Technik

Es ist allgemein bekannt, Formkörper aus witterungs- und UV-Strahlungs-empfindlichen Werkstoffen zum Schutz ihrer Oberfläche mit einer schützenden Überzugsschicht zu versehen. Üblicherweise enthalten derartige Überzugsschichten einen von Natur aus besonders witterungsbeständigen Kunststoff und ein darin enthaltenes UV-Absorptionsmittel.

Ein Beispiel für witterungs- und UV-empfindliche Werkstoffe ist Bisphenol-A-Polycarbonat. Es wird nach DE 1694237 mit einer Lackschicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und einem UV-Absorber geschützt. Die Technik der Lackbeschichtung hat den Nachteil, daß sie eine Beschichtungs- und Trocknungsanlage sowie eine Anlage zur Rückgewinnung der aus dem Lack verdampften organischen Lösemittel erfordert. Es bereitet oft Schwierigkeiten, eine solche Lackieranlage unmittelbar hinter einer Extrusionsanlage aufzustellen, um etwa eine kontinuierlich extrudierte Bahn aus Polycarbonat "in line" zu beschichten. Die Lackieranlage muß häufig der Geometrie der extrudierten Bahn genau angepaßt werden, so daß beim Übergang auf ein anderes Extrusionsprofil nicht nur die Extrusionsdüse nebst Kalibriervorrichtung sondern zusätzlich auch noch die Lackieranlage ausgetauscht werden muß. Daher hat sich die Schutzlackierung extrudierter Polycarbonatprofile nicht allgemein durchsetzen können.

Ein anderes Verfahren zur Erzeugung einer UV-schützenden Schicht ist die Koextrusion einer Kunststoffbahn zusammen mit einer Deckschicht, die einen UV-Absorptionsmittel enthält. Man benötigt eine Koextrusionsdüse und einen oder mehrere zusätzliche Extruder zur Erzeugung der Koextrusionsschichten. Nach DE-PS 3244953 werden zwei Deckschichten benötigt, um den Verlust an flüchtigen UV-Absorptionsmitteln zu vermeiden. Vorteilhaft ist der Einsatz von schwerflüchtigen, insbesondere von polymergebundenen UV-Absorbern. Bei allen Koextrusionsverfahren besteht die Schwierigkeit, eine Schutzschicht von der erwünschten geringen Dicke und hohen Gleichmäßigkeit herzustellen. Es sind schon verschiedene komplizierte Meß- und Steuerungsvorrichtungen zur Erzeugung einer befriedigenden Koextrusionsschicht entwickelt worden.

Polycarbonat-Kunststoffkörper mit einer lackierten oder koextrudierten Deckschicht aus schlagzäh modifiziertem PMMA mit einem Gehalt an homo-

gen darin verteilten oder polymergebundenen UV-Absorptionsmitteln sind aus EP-B 368 094 bekannt.

Die beim Lackieren und bei der Koextrusion auftretenden Schwierigkeiten lassen sich vermeiden, wenn eine witterungsbeständige, UV-absorbierende Folie getrennt hergestellt und auf den zu schützenden Grundkörper aufkaschiert wird. Ein solches Verfahren ist in der EP-A 569 878 beschrieben. Obwohl die getrennte Folienherstellung und die anschließende Kaschierung eigene Arbeitsgänge erforderlich machen, haben die Gewährleistung gleichbleibender, technisch vollkommener Überzugseigenschaften sowie die größere Gestaltungsfreiheit unbestreitbare Vorteile im Vergleich zur Koextrusion, die dazu geführt haben, daß sich ein Markt für Witterungsschutzfolien entwickelt hat.

In EP-B 203 487 werden Lacke, Koextrusionsschichten und Kaschierfolien aus einer Polymermischung aus Polycarbonat und einem Copolymer aus Methylmethacrylat und einem äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomer mit einer UV-absorbierenden Gruppe als gleichwertige UV-Schutzschichten beispielsweise für Polycarbonatplatten beschrieben. Durch die besondere Polymermischung soll eine verbesserte Haftung an Polycarbonat erreicht werden.

Auch die Verwendung von Kaschierfolien als UV-schützendes Überzugsmittel ist mit Nachteilen verbunden. Es ist schwierig, eine Kaschierfolie ebenso dauerhaft mit einem Grundkörper zu verbinden wie eine lackierte oder koextrudierte Beschichtung. Das gilt sowohl für thermisch kaschierte Folien, die unter Anwendung von Hitze und Druck auf die Oberfläche eines festen Grundkörpers aufgebracht werden, als auch für Folien, die mittels einer druckempfindlichen Kleberschicht befestigt werden. In beiden Fällen zeigen sich häufig nach längerer Bewitterung - verstärkt bei gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung - Ablösungerscheinungen, die meistens von den Rändern ausgehen und allmählich weiter in die Fläche fortschreiten. Vor allem sind Blasenbildungen unerwünscht, da sie das optische Erscheinungsbild empfindlich stören.

Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine UV-schützende, witterungsbeständige klare Kaschierfolie und damit ausgerüstete Formkörper zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile bekannter Kaschierfolien nicht aufweisen. Wichtig ist, daß die Klarheit auch unter Belastung durch Schlag und Stoß und bei Feuchtigkeitseinwirkung erhalten bleibt und daß die aufkaschierte Folie ihre gute Haftung am Grundkörper auch nach langwährender Bewitterung beibehält.

Eine weißbruchfreie Kunststoffolie mit den Merkmalen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches ist schon aus der DE-PS 38 42 796 bekannt. Wesentlich für ihre vorteilhaften Eigenschaften ist neben dem zweiphasigen Aufbau die geringe Größe der Zähphasenteilchen und die Art ihrer Vernetzung, die hohe Einheitlichkeit der Teilchengröße, die chemische Verknüpfung zwischen Hart- und Zähphase und der niedrige Gehalt an wasserlöslichen Bestandteilen. Die Ausrüstung einer solchen Folie mit UV-Absorptionsmitteln ist dort nicht erwähnt:

Es hat sich nun gezeigt, daß die Haftfestigkeit der Kaschierung mit einer derartigen Folie wesentlich davon abhängt, wie das UV-Absorptionsmittel in der Folie enthalten ist. Es wurde gefunden, daß eine dauerhafte und witterungsbeständige Haftung der Kaschierfolie erreicht wird, wenn die Hartphase des schlagzähem Kunststoffes aus Methylmethacrylat oder dessen Gemisch mit höchstens 20 Gew.-% eines n-Alkylacrylats mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und zum verbleibenden Teil aus polymerisierten Einheiten eines äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit einer UV-Strahlung absorbierenden Gruppe in einer solchen Menge aufgebaut ist, daß die Folienschicht wenigstens 98 % der einfallenden UV-Strahlung einer Wellenlänge von 290 bis 370 nm absorbiert.

Mit dieser Folie kaschierte Dekorfolien aus PVC zeigten nach 10.000 bis 15.000 Stunden Xenotest-Bewitterung keine Veränderung, und auch nach 20.000 Stunden keine Blasenbildung und keine Ablösungen an den Rändern.

Typische UV-strahlungs- oder witterungsempfindliche Substrate, die mit den erfindungsgemäßen Folien geschützt werden können, sind Formkörper aus Kunststoff, wie Platten, Folien, Hohlkammerplatten oder sonstige Profile aus Bisphenol-A-Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polyestern, Polyolefinen, Polystyrol oder Celluloseestern, ferner komplexe Strukturen wie retroreflektierende Folien oder Beschichtungen. Auch die Oberflächen von Edelhölzern, Textilien, gegebenenfalls bedrucktem Papier und Karton oder von Metallen können damit geschützt werden. Gleichzeitig wird eine gegebenenfalls verwendete Kleberschicht, mit der die Folie auf dem Substrat angebracht ist, vor dem Abbau durch Strahlung geschützt. Solche Schichten können durch einen Farbstoff- oder Pigmentgehalt oder durch ein rückseitig aufgedrucktes Muster gleichzeitig dazu dienen, die Oberfläche des Substrats farblich oder dekorativ auszugestalten.

Aufbau und Herstellung des schlagzähem Kunststoffes

Als wesentliche Komponente, die in den Kaschierfolien gemäß DE-PS 38 42 796 nicht enthalten ist, sind am Aufbau des Hartphasen-Kunststoffes Einheiten eines äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit einer UV-Strahlung absorbierenden Gruppe beteiligt. Typische Monomere dieser Art enthalten Gruppen mit hoher Absorption im Wellenlängenbereich von 290 bis 370 nm. Bevorzugt sind Monomere, deren UV-Absorption in Form einer 5 mm dicken Schicht einer Lösung in Chloroform (Spektroskopie-Qualität) bei einer Konzentration von 0,002 Gew.-% wenigstens 10 % beträgt. Geeignet sind z.B. Derivate des 2-Hydroxybenzophenons, des Hydroxyacetophenons, des Cyano- β,β -diphenyls, der Hydroxybenzoesäureester, des Oxanilids, der p-Aminobenzoesäureester oder der 6,8-Dialkyl-4-oxo-5-chromanylverbindungen. Als äthylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppen enthalten diese Monomeren vorzugsweise Acryl-, Methacryl-, Allyl- oder Vinylgruppen. Beispiele geeigneter Monomere sind:

2-(Cyano- β,β -diphenylacryloyloxy)ethyl-1-methacrylat
 2-(2'-Hydroxy-3'-methacrylamidomethyl-5'-octylphenyl)-benzotriazol
 2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy)propoxybenzophenon
 2-(alpha-Cyano- β,β -diphenylacryloyloxy)ethyl-2-methacrylamid
 2-Hydroxy-4-methacryloyloxybenzophenon
 2-Hydroxy-4-acryloyloxyethoxybenzophenon
 N-(4-Methacryloylphenol)-N'-(2-ethylphenyl)-oxalsäurediamid
 4-Ethyl-alpha-cyano- β -phenylzimtsäure-vinylester
 2-(2-Hydroxy-5-vinylphenyl)-2-benzotriazol

Der Anteil des UV-absorbierenden Monomeren an dem Hartphasenpolymerisat ist erfindungsgemäß so hoch zu wählen, daß die Folienschicht wenigstens 98 % der einfallenden UV-Strahlung einer Wellenlänge von 290 bis 370 nm absorbiert. Die dafür erforderliche Konzentration hängt von der Schichtdicke und der Wirksamkeit des Monomeren ab. Sie liegt in der Regel zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Hartphase.

Der Hauptbestandteil der Hartphase sind polymerisierte Einheiten des Methylmethacrylats. Unter den gegebenenfalls als Comonomere vorhandenen n-Alkylacrylaten sind diejenigen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bevorzugt.

Im übrigen gelten für den Aufbau und die Herstellung des schlagzähem Kunststoffes die Ausführungen der DE-PS 38 42 796 in entsprechender Weise, so daß der Inhalt dieser Patentschrift zur Offenbarung der vorliegenden Erfindung beiträgt.

Bei der Herstellung des Zähphasenpolymerisats ist der Einsatz eines Pflöpfnetzlers oder eines vernetzenden Monomeren mit drei oder mehr äthyl-
nisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren
Resten bevorzugt. Ein Zähphasenanteil von 25 bis
75 Gew.-%, bezogen auf den schlagzähen Kunst-
stoff, ist vorteilhaft für die Herstellung von ge-
schmeidigen Folien.

Eigenschaften und Herstellung der Kaschierfolie

Die Kaschierfolie hat eine gleichmäßige Dicke von 0,05 bis 1,0 mm, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 mm. Die Oberflächen sind vorzugsweise glänzend. Eine Breite von 0,5 bis 1,5 m ist zweckmäßig und für die meisten Anwendungen ausreichend. Die Folie kann aus der Schmelze des schlagzähen Kunststoffes nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Sie wird in der Regel durch eine Schlitzdüse extrudiert und auf einem Walzenstuhl geglättet und gleichzeitig unter die Erweichungstemperatur gekühlt.

Die zur Kaschierung auf ein Substrat vorgesehene Seite der Folie kann unbehandelt bleiben und ist dann unter Anwendung von Druck und Wärme thermisch kaschierbar. Eine gute Verbindung wird erreicht, wenn die zu verbindenden Oberflächen der Folie und des Substrats Temperaturen von 140 bis 170°C, vorzugsweise etwa 150°C erreichen. Ein Druck von 2 bis 10 kp/cm² ist ausreichend.

Zum Kaschieren bei niedrigeren Temperaturen kann eine z.B. 0,005 bis 0,05 mm dicke Schicht eines druckempfindlichen Klebers aufgebracht und bis zur Verwendung mit einer abziehbaren Schutzfolie überdeckt werden. Vorzugsweise wird für diesen Zweck eine weiche Polyacrylatdispersion mit einer Erweichungstemperatur unter 0°C aufgebracht und unter Filmbildung getrocknet. Für etwas höhere Kaschiertemperaturen können Schmelzkleberschichten mit Erweichungstemperaturen von z.B. 50 bis 80°C verwendet werden, die bei Raumtemperatur nicht klebrig sind und keiner Schutzfolie bedürfen. Gebräuchliche Schmelzkleber, die auch pigmentiert werden können, enthalten Polyurethane, Polyamide, Nitrocellulose, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und Polymerisate oder Copolymerisate des Vinylidenchlorids.

Die Oberseite der Kaschierfolie kann dem vorgesehenen Anwendungszweck entsprechend in mannigfaltiger Weise modifiziert werden. Von besonderem Interesse sind kratz feste und wasserspreitende Beschichtungen.

Kratzfestbeschichtung

Wenn der kaschierte Formkörper mechanischer Beanspruchung ausgesetzt ist, ist eine kratz feste Beschichtung zweckmäßig. Eine Vielzahl von

Verfahren zur Verbesserung der Kratzbeständigkeit von Kunststoffoberflächen ist bekannt. Sie beruhen überwiegend auf der Beschichtung der zu schützenden Oberfläche mit einem mehrfach äthyl-
nisch ungesättigten Monomeren und dessen Här-
tung durch radikalische Polymerisation, z.B. durch
die Einwirkung von UV-Strahlung auf einen in der
Beschichtung gelösten Photoinitiator. Ein solches
System ist z.B. in der DE-PS 29 28 512 beschrie-
ben.

Die Monomeren zur Bildung der kratzfesten Schicht haben wenigstens zwei und selten mehr als sechs polymerisierbare Doppelbindungen. Diese können in Acryloyl-, Methacryloyl-, Vinyl-, Allyl- oder Methallylresten vorliegen. Bevorzugt sind Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit mehrwertigen aliphatischen Alkoholen. Diese enthalten in der Regel 2 bis 10 Kohlenstoffatome und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, die alle oder zum Teil verestert sein können.

Beispiele solcher Monomere sind Äthylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat, 1,2-Propylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat, 1,2- bzw. 1,4-Butylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat, Glycerin-triacrylat und -trimethacrylat, Pentaerythrit-tri- und -tetra-acrylat und -methacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat und -trimethacrylat sowie die Acrylester von Dipentaerythrit. Da unter den erwähnten Estern die der Acrylsäure schneller und vollständiger polymersieren als die der Methacrylsäure, werden mit besonderem Vorteil allein die Acrylester oder allenfalls Gemische von Acryl- und Methacrylestern verwendet, worin die ersteren deutlich überwiegen und die letzteren höchstens 30, bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-%, ausmachen. Monomere mit Siedepunkten über 140 Grad C sind bevorzugt.

Unter den multifunktionellen Monomeren führen diejenigen mit drei oder mehr Kohlenstoff-Doppelbindungen zu einer besonders hohen Vernetzungsdichte und entsprechend guter Kratzfestigkeit. Wegen ihrer meist hohen Viskosität sind sie jedoch in reiner Form bei Raumtemperatur schwer verarbeitbar. Die Viskosität kann durch einen Anteil an difunktionellen Monomeren vermindert werden. Dasselbe läßt sich durch den Zusatz monofunktioneller Monomere erreichen, die zwar nicht zur Vernetzung beitragen, aber zu einer erhöhten Flexibilität der kratzfesten Schicht führen. Als monofunktionelle Monomere sind beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Monoalkylester der Acryl- und Methacrylsäure mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest oder mit substituierten Alkylresten, die beispielsweise Hydroxylgruppen als Substituenten tragen können, zu nennen.

Der Anteil der mono- und bifunktionellen Monomeren kann im Interesse einer günstigen Verarbeitungsviskosität und einer hohen Flexibilität der kratzfesten Beschichtung bis auf 70 Gew.-% der

Monomermischung gesteigert werden, während der Anteil der drei- oder multifunktionellen Monomeren im Interesse einer hohen Kratzfestigkeit nicht unter 30 Gew.-% liegen sollte. Überraschenderweise kann das Monomergemisch ohne Beeinträchtigung der Kratzfestigkeit bis zu 30 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure enthalten. Die Viskosität des flüssigen Monomergemisches liegt mit Vorteil nicht über 100 mPa s (gemessen bei 20 Grad C).

Ein anderes Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten Beschichtung, die zugleich Antireflexeigenschaften hat, ist aus EP-B 180 129 bekannt. Es beruht auf der Aushärtung einer dünnen Schicht von siliciumorganischen Verbindungen oder Melaminharzen auf der Kunststoffoberfläche. Schließlich kann eine kratz feste Beschichtung auch durch Plasmapolymerisation von dampfförmigen Silanen oder Siloxanen in Gegenwart oxydierender Gase erzeugt werden.

Wasserspreitende Beschichtung

Eine typische Anwendungsform der erfindungsgemäßen Folien ist der Schutz von zeichentragenden Oberflächen, um die Erkennbarkeit oder Lesbarkeit der Zeichen unter Bedingungen der Freibewitterung dauerhaft aufrechtzuhalten. Die UV-Schutzwirkung der aufkaschierten Folie gewährleistet den Langzeitschutz gegen Verwitterung der zeichentragenden Oberfläche. Gleichzeitig ist ein kurzfristiger Schutz gegen Verschmutzung sowie gegen eine Beeinträchtigung der Erkennbarkeit durch Regen- oder Tautropfen erforderlich. Dies gilt zum Beispiel für Verkehrszeichen, insbesondere solche mit retroreflektierenden Eigenschaften. Sie setzen eine ebene, saubere Oberfläche und hohe Transparenz der retroreflektierenden Struktur voraus. Diese Anforderungen werden durch eine wasserspreitende Wirkung der Folienoberfläche weitgehend erfüllt. Sie bewirkt, daß Regen- und Tautropfen auf der Folienoberfläche zu einem geschlossenen Wasserfilm spreiten, der einen ungehinderten optischen Strahlengang zu und von der retroreflektierenden Struktur gewährleistet. Zugleich wirkt er der Konzentrierung von Staubpartikeln an den Rändern von Wassertropfen und einer damit einhergehenden Verfestigung von Staub- und Schmutzansammlungen entgegen. An senkrecht stehenden Oberflächen läuft der Wasserfilm kontinuierlich ab und schwemmt Schmutzpartikel mit, so daß sich die Oberfläche selbst reinigt.

Wasserspreitende Beschichtungen für Kunststoffoberflächen sind an sich bekannt. Nach DE-A 21 61 645 werden dafür vernetzte hydrophile Polymerisate verwendet, z.B. Mischpolymerisate aus Alkylestern, Hydroxyalkylestern und quartären Aminoalkylestern der Acryl- und/oder Methacrylsäure

und Methyloläthern des Acrylamids oder Methacrylamids als Vernetzungsmittel. Derartige Beschichtungen eignen sich für Anwendungen, bei denen sie keiner mechanischen Belastung ausgesetzt sind. Eine höhere mechanische Beständigkeit läßt sich mit kolloidalem Siliciumoxid oder Metalloxiden erreichen. Nach EP-A 51 405 werden teilhydrolysiertes Silikon und Polyvinylalkohol als Bindemittel für diese kolloidalen Oxide verwendet. Aus der JP-A 83/63 729 ist es bekannt, eine nicht abwaschbare wasserspreitende Beschichtung auf Kunststoffen in zwei Stufen herzustellen. Als Grundbeschichtung wird eine Lösung eines wasserunlöslichen, anion-aktiven Polyelektrolyten, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, in dünner Schicht aufgetragen. Beispiele sind Mischpolymerisate von Methyl- und Butylmethacrylat und Methacrylsäure oder von Styrol und Maleinsäure. Auf die Grundbeschichtung wird ein wäßriges, elektrisch positiv geladenes anorganisches Kolloidsol aufgebracht, welches durch die Wechselwirkung mit der anionischen Grundbeschichtung adsorbiert wird. Obwohl diese Beschichtung eine gute wasserspreitende Wirkung ausübt, hat sie den Nachteil einer hohen Empfindlichkeit gegen mechanische Beschädigungen.

Ein wasserspreitende Beschichtung für Kunststoffe, aufgebaut aus einer Grundschicht aus einem teilhydrolysierten Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisat und einer wasserspreitenden Deckschicht aus anorganischen Kolloidteilchen und einem polymeren Bindemittel ist aus EP-A 52 427 bekannt.

Bevorzugt sind wasserspreitende Beschichtungen gemäß EP-B 149 182. Sie zeichnen sich durch eine hohe Wirksamkeit von langandauernder Beständigkeit und durch eine bemerkenswerte Naßscheuerfestigkeit aus. Auch hier ist eine haftvermittelnde Schicht wesentlich; sie besteht aus einem in Wasser nicht löslichen und im wesentlichen nicht quellbaren, in organischen Lösemitteln löslichen, organischen Polymermaterial mit einem Gehalt an polaren Gruppen. Auf diese Schicht ist eine bindemittelfreie Schicht aus Teilchen kolloidaler Größe von Siliciumoxid und/oder einem nicht wasserlöslichen Metalloxid oder einem anionisch modifizierten Siliciumoxid oder Metalloxid aufgebracht. Vorzugsweise ist die haftvermittelnde Schicht 0,01 bis 20 Mikrometer und die wasserspreitende Schicht 0,01 bis 4 Mikrometer dick.

Um retroreflektierende Körper herzustellen, kann die wasserspreitend beschichtete Folie direkt bei deren Herstellung mitverwendet werden oder sie kann nachträglich auf einen fertigen retroreflektierende Körper aufkaschiert werden. Dies ist unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten manchmal der bevorzugte Weg. Über den Aufbau retroreflektierende Körper gibt es zahlreiche Patentschriften. Nach US-A 2,407,680 hat eine ebene, die Kügelchen

völlig einhüllende transparente Deckschicht gegenüber freiliegenden Kügelchen den Vorteil, daß die Retroreflexionswirkung nicht verlorengeht, wenn die Oberfläche mit Wasser bedeckt ist. Die vorteilhafte Wirkung einer wasserspreitenden Oberfläche wird dort erwähnt.

Für die nachfolgend beschriebenen Beispiele wird eine 0,06 bis 0,1 mm dicke Witterungsschutzfolie aus einem thermoplastischen Kunststoff verwendet, der nach dem Verfahren gemäß Beispiel 3 der Deutschen Patentschrift 38 42 796 hergestellt worden ist. Er besteht aus einem koagulierten und homogenisierten zweiphasigen Emulsionspolymerisat, dessen Latexteilchen 30 Gew.-% eines Kernpolymerisats aus vernetztem Polybutylacrylat und 70 Gew.-% eines Schalenpolymerisats auf Basis von Methylmethacrylat und Butylacrylat enthalten. Das Kernpolymerisat enthält 1 Gew.-% Allylmethacrylat als Vernetzer. Die Teilchengröße beträgt 60 nm bei einer Uneinheitlichkeit $U_{80} = 0,12$. Abweichend von dem erwähnten Patentbeispiel enthält das Schalenpolymerisat des Emulsionspolymerisats 3 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten von 3-Benzotriazolyl-2-hydroxy-5-tert-octylbenzylmethacrylamid als UV-Absorber.

Die Wärmeformbeständigkeit bzw. die Glas-temperatur des Kunststoffes liegen bei 87-90°C. Sein Gehalt an wasserlöslichen Bestandteilen beträgt weniger als 0,05 Gew.-%. Bei einer Dicke von 0,06 mm absorbiert die Folie wenigstens 98 % der auffallenden UV-Strahlung im Bereich von 290-370 nm.

Beispiel 1

Eine klare farblose Witterungsschutzfolie wurde in an sich bekannter Weise mittels eines Prägekalenders auf eine 0,1 bis 0,2 mm dicke eingefärbte PVC-Folie mit aufgedrucktem Holzmaserdekor aufkaschiert und gleichzeitig mit einer Holzmaserprägung versehen. Unmittelbar vor dem Zusammenführen wurden die zu verbindenden Folienoberflächen mittels Wärmestrahlern erhitzt. Die Kalenderwalzen hatten Temperaturen von 140-160°C. Die erhaltene zweischichtige Dekorfolie wurde mittels eines kalthärtenden Klebers auf ein PVC-Fensterprofil mit Wanddicken vom 1-5 mm aufkaschiert.

Das Profil wurde im Xenotestgerät bewittert. Nach einer Bestrahlungsdauer von 17.500 Stunden war noch keine Veränderung festzustellen. Nach 20.000 Stunden zeigten sich feine Risse, jedoch keine Blasen oder Ablösungen.

Beispiel 2

Eine klare farblose Witterungsschutzfolie wurde rückseitig mit einem Holzmaserdekor und anschließend mit einem gleichmäßigen Holzfarbton hinter-

druckt. Dazu wurde eine handelsübliche klebaktive Druckfarbe auf Basis eines Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Copolymerisats verwendet, die beim Erwärmen klebfähig wird.

Bei der Extrusion eines PVC-Profiles wurde die Folie unmittelbar hinter dem Düsenaustritt auf das heiße Profil aufkaschiert und gemeinsam abgekühlt. Nach einer Bewitterung im Xenotestgerät von 10.000 Stunden waren keine Veränderungen, wie Ablösungen oder Blasenbildung, feststellbar.

Patentansprüche

1. Witterungsbeständige klare Folien mit einer Dicke von 0,05 bis 1 mm aus einem transparenten schlagzähen Kunststoff, enthaltend
 - A) 10 bis 90 Gew.-% einer zusammenhängenden Hartphase mit einer Glas-temperatur über 70 Grad C,
 - B) 90 bis 10 Gew.-% einer in der Hartphase verteilten Zähphase mit einer Glas-temperatur unter -10 Grad C, einer mittleren Teilchengröße der Zähphase unter 130 nm und einer Uneinheitlichkeit der Zähphasen-Teilchengröße von weniger als 0,2, aufgebaut aus mindestens 80 Gew.-% (bez. auf B) eines niederen Alkylacrylats und 0,5 bis 5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren mit zwei oder mehr äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, und gegebenenfalls weiteren üblichen äthylenisch ungesättigten, radikalisch (co-)polymerisierbaren, aliphatischen Comonomeren,
 - C) nicht mehr als 0,05 Gew.-% an wasserlöslichen Bestandteilen,
 wobei wenigstens 15 Gew.-% der Hartphase mit der Zähphase kovalent verknüpft sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartphase A aus Methylmethacrylat oder dessen Gemisch mit höchstens 20 Gew.-% (bez. auf A) eines n-Alkylacrylats mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und zum verbleibenden Teil aus polymerisierten Einheiten eines äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit einer UV-Strahlung absorbierenden Gruppe in einer solchen Menge aufgebaut ist, daß die Folien-schicht wenigstens 98 % der einfallenden UV-Strahlung einer Wellenlänge von 290 bis 370 nm absorbiert.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zähphase als vernetzendes Monomer einen Pfropfvernetzer oder ein vernetzendes Monomer mit drei oder mehr äthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten enthält.

3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf ihrer Oberfläche eine kratzfeste Schicht aus einem stark vernetzten Kunststoff angeordnet ist.

5

4. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Oberfläche wenigstens zum Teil mit einer wasserspreitenden Schicht überzogen ist.

10

5. Folie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserspreitende Schicht mit einer Schicht aus einem wasserlöslichen Feststoff überzogen ist.

15

6. Witterungsbeständig beschichteter Formkörper, enthaltend einen festen Grundkörper und eine auf wenigstens einem Teil seiner Oberfläche haftend angeordnete Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.

20

7. Beschichteter Formkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie thermisch aufkaschiert ist.

25

8. Beschichteter Formkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie mittels einer druckempfindlichen Kleberschicht auf den Grundkörper aufkaschiert ist.

30

9. Beschichteter Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Grundkörper im Bereich der Folienschicht eine retroreflektierende Oberfläche besitzt.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 9278

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 528 196 (RÖHM GMBH) * Herstellung des Polymerisats A * * Spalte 4, Zeile 25 - Zeile 27; Ansprüche 1-5 *	1-9	C08L51/00 C08J5/18
A	US-A-4 576 870 (RÖHM GMBH)		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9332, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 93-252860 'Weather resistant acrylic resin film ...' & JP-A-5 170 941 (MITSUBISHI RAYON CO LTD.) 9. Juli 1993 * Zusammenfassung *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08L C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. April 1995	Prüfer Loiselet-Taisne, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischeninventar		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP FORM 150 (02.92) (P4/C0)